

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc978 U.S. pro
10/050518
01/18/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-012493

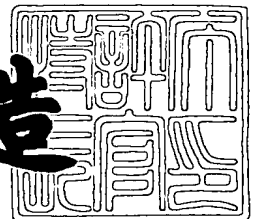
出 願 人
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103158

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0-0307

【提出日】 平成13年 1月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 七海 昌昭

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 齋藤 信広

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 相馬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 松尾 順二

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713034

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質膜型電極構造体及びその製造方法並びにそれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜を有する電極構造体であって、前記固体高分子電解質膜は120℃以上の軟化点及び0.09～0.18 C/cm²のQ値を有することを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の電極構造体において、前記固体高分子電解質膜はスルホン化非フッ素系ポリマー（骨格又はスルホン酸基以外の置換基に酸素を含有していても良い）からなることを特徴とする電極構造体。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の電極構造体において、前記スルホン化非フッ素系ポリマーは、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミド、スルホン化ポリフェニレンスルフィド及びスルホン化ポリフェニレンオキシドからなる群から選ばれたものであることを特徴とする電極構造体。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電極構造体を製造する方法において、前記固体高分子電解質の溶液から前記固体高分子電解質膜を作製し、前記電解質膜中に 3 ～ 20 重量%の溶剤が残留している状態で、前記電解質膜を一对の電極で挟んでホットプレスし、次いで前記電解質膜を乾燥することを特徴とする方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の電極構造体の製造方法において、前記溶剤としてN-メチルピロリドンを使用することを特徴とする方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電極構造体をスペーサを介して複数個積層してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は固体高分子電解質膜を有する電極構造体及びその製造方法並びにそれを用いた燃料電池に関し、特に発電性能を低下させることなく耐熱性が向上され

た固体高分子電解質膜を有する電極構造体及びその製造方法並びにそれを用いた燃料電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

石油資源の枯渇化と地球温暖化等の環境問題の深刻化により、クリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されているとともに、一部実用化もされている。特に燃料電池を自動車等に搭載する場合には固体高分子電解質膜式の燃料電池を使用するのが好ましく、固体高分子電解質膜としてはナフィオン（デュポン社製）やフレミオン（旭硝子（株）製）のようなスルホン化フッ素樹脂系イオン交換膜が広く利用されている。

【 0 0 0 3 】

固体高分子電解質膜を有するいわゆる固体高分子電解質型燃料電池の電極構造体は、固体高分子電解質膜と電極とを固体高分子電解質膜の軟化点よりも高い温度でホットプレスすることにより製造されている。ホットプレスにより製造された電極構造体では、電極触媒層と固体高分子電解質膜との接触面積が大きいので、燃料電池の発電性能が高いという利点がある。

【 0 0 0 4 】

しかしながら燃料電池の高出力化の要求に応じて、高温下での運転に耐えるような高い耐熱性を有する固体高分子電解質膜が必要になってきた。耐熱性の高い固体高分子電解質膜は軟化点も高いため、従来よりも高い温度でホットプレスする必要があるが、このとき固体高分子電解質中の高分子構造の一部が熱分解し、燃料電池の発電性能が低下してしまうという問題点がある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、高い発電性能を有するとともに、高温でホットプレスしても分解しないように高い耐熱性を有する固体高分子電解質膜を有する電極構造体を提供することである。

【 0 0 0 6 】

本発明のもう 1 つの目的は、かかる電極構造体を効率的に製造する方法を提供

することである。

【0007】

本発明のさらにもう1つの目的は、かかる電極構造体を複数積層してなる燃料電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決する手段】

すなわち、固体高分子電解質膜を有する本発明の電極構造体は、前記固体高分子電解質膜が120℃以上の軟化点及び0.09～0.18 C/cm²のQ値を有することを特徴とする。

【0009】

このような特性を有する固体高分子電解質として、スルホン化非フッ素系ポリマーを用いるのが好ましい。特に好ましいスルホン化非フッ素系ポリマーは、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミド、スルホン化ポリフェニレンスルフィド、スルホン化ポリフェニレンオキシドからなる群から選ばれたものが挙げられる。

【0010】

また上記電極構造体を製造する本発明の方法は、前記固体高分子電解質の溶液から前記固体高分子電解質膜を作製し、前記電解質膜中に3～20重量%の溶剤が残留している状態で、前記電解質膜を一对の電極で挟んでホットプレスし、次いで前記電解質膜を乾燥することを特徴とする。前記溶剤としてN-メチルピロリドンを使用するのが好ましい。

【0011】

本発明の燃料電池は、上記電極構造体をスペーサを介して複数個積層してなることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

[1] 電極構造体

本発明の電極構造体は、固体高分子電解質膜とその両側の一对の電極からなる

【 0 0 1 3 】

(A) 固体高分子電解質膜

本発明に用いる固体高分子電解質膜はスルホン化非フッ素系ポリマーからなるのが好ましい。非フッ素系ポリマーとしては、炭化水素からなるポリマー骨格又は置換基に、カルボニル基 ($-CO-$)、エーテル基 ($-O-$)、サルホン基 ($-SO_2-$)、スルフィド基 ($-S-$)、イミド基 ($-NH-$) 等を有するフッ素化されていないポリマーが挙げられる。このようなスルホン化非フッ素系ポリマーの具体例として、特にスルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミド、スルホン化ポリフェニレンスルフィド及びスルホン化ポリフェニレンオキシドが挙げられる。これらのスルホン化非フッ素系ポリマーのイオン交換容量 (1 g 当たりのスルホン酸基のミリ当量) は 1 ~ 2.6 meq/g であるのが好ましい。イオン交換容量が 1 meq/g 未満であると、固体高分子電解質膜として十分な発電性能を発揮することができず、またイオン交換容量を 2.6 meq/g 超にすると、固体高分子電解質膜の耐熱性が不十分になる。

【 0 0 1 4 】

スルホン化非フッ素系ポリマーの軟化点 (動粘弾性が低下する温度) は 120℃ 以上である。軟化点が 120℃ 未満であると、固体高分子電解質膜の耐熱性が不十分であり、ホットプレス中に熱分解が起こる恐れがある。スルホン化非フッ素系ポリマーの好ましい軟化点は 125℃ ~ 300℃ である。

【 0 0 1 5 】

スルホン化非フッ素系ポリマーからなる固体高分子電解質膜の厚さは 20 ~ 60 μ m 程度が好ましい。20 μ m 未満であると、電極の短絡の恐れがあり、また 60 μ m 超であると十分な発電性能が得られない。

【 0 0 1 6 】

固体高分子電解質膜の Q 値 (単位面積当たりの電荷量) は 0.09 ~ 0.18 C/cm² である必要がある。Q 値が 0.09 C/cm² より小さいと十分な発電性能が得られず、また 0.18 C/cm² より大きいと固体高分子電解質膜の耐熱性が低く成りすぎ、不良率

が高くなってしまふ。固体高分子電解質膜の特に好ましいQ値は $0.14 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$ である。ここでQ値は、電極中の触媒層における白金量を 0.5 mg/cm^2 とし、電解質膜－電極複合体の片側をpH 1の硫酸水溶液とし対極側を窒素ガスにしたセルで、電圧を $-0.1 \sim 0.7 \text{ V}$ までスキャンした際のプロトンの吸着側のピーク面積から求めた面積当たりの電化量 (C/cm^2) である。Q値は、電極と高分子電解質膜との密着性の指標とすることができ、その値を $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$ とすることにより、優れた電解質膜－電極複合体が得られることが分かった。

【 0 0 1 7 】

Q値の測定方法を図1を参照して詳細に説明する。測定用の電解質膜－電極複合体には高分子電解質膜1の片面のみに電極10を設けたものを用いる。電極10は、触媒層2と拡散層3（下地層4及びカーボンペーパー5）とからなる。

高分子電解質膜1の電極10を設けていない面はpH 1の硫酸水溶液9と接触させ、電極10側は窒素ガスと接触させる。参照極8を硫酸水溶液9中に、対照極7を硫酸水溶液9と電極構造体の拡散層3につなげる。

【 0 0 1 8 】

ポテンシオスタッド6により拡散層3と硫酸水溶液9と間に電圧をかけると、硫酸水溶液9中のプロトンが高分子電解質膜1を透過して電極10に達し、電子のやり取りを行う。即ち、プロトンが触媒粒子中の白金表面に着くことにより白金から電子が渡される。逆の場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。

【 0 0 1 9 】

電圧を -0.1 V から $+0.7 \text{ V}$ までスキャンし、プロトンの吸着側のピーク面積からQ値 (C/cm^2) を求めることができる。代表的な測定例を図2に示す。図2に示す放電曲線において、Q値は電極構造体の面積当たりの電化量を示し、この値が大きいほど、電極10と高分子電解質膜1との密着性が高いことを示す。

【 0 0 2 0 】

(B) 電極

固体高分子電解質膜の両側に積層される電極（空気極及び燃料極）は、それぞれ拡散層及び触媒層からなる。

【0021】

(1) 拡散層

拡散層はカーボンペーパーとその上に形成された下地層とからなる。下地層は導電性粒子（カーボンブラック粒子）、及び撥水性粒子〔ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)〕粒子を、重量比1/3～5/1の割合で含有する。カーボンブラック粒子/PTFE粒子の重量比が1/3未満であると、拡散層の導電性が不十分であり、また5/1超とする意味がない。

【0022】

(2) 触媒層

拡散層の上に形成する触媒層は、白金粒子をカーボンブラック粒子に担持させた触媒粒子をイオン伝導性バインダーに均一に分散させたものである。イオン伝導性バインダーとしては、上記スルホン化非フッ素系ポリマーの他に、ナフィオン等のイオン交換樹脂を用いることができる。白金粒子とカーボンブラック粒子との重量比は1/4～2/1であるのが好ましく、触媒粒子（白金粒子+カーボンブラック粒子）とイオン伝導性バインダーとの重量比は1/2～3/1であるのが好ましい。

【0023】

[2] 電極構造体の製造方法

(A) 固体高分子電解質膜の作製

スルホン化非フッ素系ポリマーを溶剤に溶解して得られる溶液を、溶液キャスト法等により20～60 μm の乾燥膜厚に相当する厚さに成膜する。溶剤としては、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド等が好ましい。

【0024】

成膜後に乾燥処理を行うが、完全に乾燥させるのではなく、膜中に残留する溶剤の量を3～20重量%に調整するのが好ましい。これは、スルホン化非フッ素系ポリマーは軟化点が高いので、少量の溶剤を残留させることにより膜の加工性を向上させる必要があるからである。従って、溶剤残留量が3重量%より低いと、ホットプレスにより固体高分子電解質膜と電極とを密着させるのに要する温度が

高くなり、固体高分子電解質膜中のスルホン酸基等の分解のおそれがある。一方、溶剤残留量が20重量%超であると、固体高分子電解質膜が柔軟すぎてホットプレス中に破断する恐れがあり、またホットプレス後の脱溶剤に時間がかかる。より好ましい溶剤残留量は5～15重量%である。

【 0 0 2 5 】

(B) 電極の作製

(1) 拡散層の作製

カーボンペーパーの表面に、カーボンブラック粒子及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子をエチレングリコールに均一に分散させてなるスラリーを塗布し、乾燥させる。

【 0 0 2 6 】

(2) 触媒層の作製

白金粒子をカーボンブラック粒子に担持させた触媒粒子をイオン伝導性バインダーの溶液(溶剤:N-メチルピロリドン等)に均一に分散させることにより触媒ペーストを作製し、それを各カーボンペーパーの拡散層の表面にスクリーン印刷し、乾燥させることにより、触媒層を形成する。

【 0 0 2 7 】

(C) 電極構造体の作製

3～20重量%の溶剤が残留した固体高分子電解質膜を、いずれも上記電極からなる空気極及び燃料極で挟み、ホットプレスを行うことにより電極構造体を作製する。ホットプレス条件は、一般に60～200℃の温度及び1～10 MPaの圧力で1～5分間であるのが好ましい。スルホン化非フッ素系ポリマーの軟化点は120℃以上であるが、少量の溶剤を含有しているため、ホットプレス温度は少なくとも120℃前後であれば良い。ホットプレス温度の上限に関しては、固体高分子電解質膜の高分子構造の熱分解を防止するために、160℃以下であるのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ホットプレスは1回だけでも良いが、比較的低温で1回目のホットプレスを行った後に、2回目のプレスを比較的高温で短時間行うこともできる。この場合、1回目のホットプレスの条件は約60～100℃(例えば80℃前後)及び約1～10 MP

a（例えば2.5 MPa前後）で、約1～5分間（例えば2分間）であり、2回目のホットプレスの条件は約120～200℃（例えば160℃）及び約1～10 MPa（例えば3 MPa前後）で、約1～5分間（例えば1分間）であるのが好ましい。

【0029】

ホットプレスを行った後、両電極に挟まれた固体高分子電解質膜を乾燥させ、完全に脱溶媒する。

【0030】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0031】

実施例 1

(1) 電解質膜の作製

ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）を発煙硫酸に加えて、PEEKをスルホン化し、イオン交換容量1.25 meq/gのスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得た。これをN-メチルピロリドン（NMP）を溶剤として還流溶解し、濃度12重量%のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液を得た。この溶液を用いて、キャスト法により厚さ50 μmの固体高分子電解質膜（溶媒含有量：5重量%）を作製した。

【0032】

(2) 触媒ペーストの作製

カーボンブラック粒子（ファーネスブラック）に白金粒子を1：1の重量比で担持させて、触媒粒子を作製した。またイオン伝導性バインダーとしてナフィオン樹脂（デュポン社製）を用い、ナフィオン樹脂の溶液に触媒粒子を均一に混合分散し、触媒粒子：ナフィオン樹脂の重量比が8：5の触媒ペーストを作製した。

【0033】

(3) 拡散層の作製

カーボンブラック粒子（ファーネスブラック）及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子をエチレングリコール中に混合分散させて得たスラリーを、カー

ボンペーパーの片面に塗布し、乾燥させることにより拡散層を作製した。

【 0 0 3 4 】

(4) 電極の作製

工程(2) で得た触媒ペーストを拡散層の下地層の上にスクリーン印刷し、60℃で10分間乾燥した後、120℃で60分間減圧乾燥を行うことにより、拡散層上に触媒層を形成した。なお触媒ペーストの塗布量は、電極上の白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように調整した。このようにして一対の空気極及び燃料極を得た。

【 0 0 3 5 】

(5) 電極構造体の作製

上記工程(1) で得た 5 重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を上記工程(4) で得た空気極及び燃料極で挟み、温度120℃、圧力2.5 MPaで 2 分間ホットプレスを行い、電極構造体を作製した。電極構造体全体を減圧炉に入れて、固体高分子電解質膜を完全に乾燥した。

【 0 0 3 6 】

実施例 2

実施例 1 の工程(5) において、 3 重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度150℃、圧力2.5 MPaで 2 分間ホットプレスを行った以外、実施例 1 と同様にして電極構造体を作製した。

【 0 0 3 7 】

実施例 3

実施例 1 の工程(5) において、温度80℃、圧力2.5 MPaで 2 分間ホットプレスを行った後、さらに温度160℃、圧力 3 MPaで 1 分間ホットプレスを行った以外、実施例 1 と同様にして電極構造体を作製した。

【 0 0 3 8 】

実施例 4

実施例 1 の工程(5) において、10重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度160℃、圧力2.5 MPaで 2 分間ホットプレスを行った以外、実施例 1 と同様にして電極構造体を作製した。

【 0 0 3 9 】

比較例 1

実施例 1 の工程 (5) において、1 重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度120℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例 1 と同様にして電極構造体を作製した。

【0040】

比較例 2

実施例 1 の工程 (5) において、25重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度180℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例 1 と同様にして電極構造体を作製した。

【0041】

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 及び 2 の評価

(1) Q値の測定

図 1 示す装置を用いて、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 及び 2 の電極構造体のQ値を、 $-0.1\text{ V} \sim +0.7\text{ V}$ の範囲で測定した。測定結果を表 1 に示す。

【0042】

(2) 発電電位の測定

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 及び 2 の各電極構造体の単セルを用いて、空気極には大気を、燃料極には純水素を供給して発電を行い、電流密度 i が 0.2 A/cm^2 の時のセル電位 V を測定した。測定条件は、空気極及び燃料極ともに圧力100kPa、利用率50%、相対湿度50%及び温度85℃とした。測定結果を表 1 及び図 3 (a)に示す。

【0043】

(3) 不良率の測定

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 及び 2 の各電極構造体の単セルを用いて、セルの片側にHeガスを圧力0.5kPa導入し、セルの反対側から単位時間あたりのHeガスの透過体積を測定し、Heの漏れ量を求めた。それぞれ50個のセルについて測定し、Heの漏れ量が $0.1\text{ ml/cm}^2 \cdot \text{分}$ 以上のものを不良として計数した。結果を表 1 及び図 3 (a)に示す。

【0044】

【表 1】

スルホン化ポリエーテルエーテルケトンからなる高分子電解質膜を用いた電極構造体

No.	Q 値 (C/cm ²)	残留溶剤	ホットプレス 1 回目	ホットプレス 2 回目	不良率	発電電位
比較例 1	0.05	1 重量%	120°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1%未満	0.62 V
実施例 1	0.09	5 重量%	120°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1%未満	0.71 V
実施例 2	0.12	3 重量%	150°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1%未満	0.79 V
実施例 3	0.14	5 重量%	80°C, 2.5 MPa, 2 分	160°C, 3 MPa, 1 分	1%未満	0.81 V
実施例 4	0.18	10 重量%	160°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1%未満	0.80 V
比較例 2	0.20	25 重量%	180°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	11%	0.82 V

【0045】

表1及び図3(a)を見ると、電極構造体のQ値が 0.09 C/cm^2 より小さいと発電電位が低く、Q値が 0.18 C/cm^2 より大きいと不良率が著しく高くなることが明らかである。従って、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）をスルホン化非フッ素系ポリマーとして用いた電極構造体では、固体高分子電解質膜のQ値は $0.09\sim 0.18\text{ C/cm}^2$ である必要がある。

【0046】

実施例5

(1) 電解質膜の作製

ポリサルホンを発煙硫酸に加えて、イオン交換容量 1.5 meq/g のスルホン化ポリサルホンを得た。これをN-メチルピロリドン（NMP）を溶剤として還流溶解し、濃度10重量%のスルホン化ポリサルホン溶液を得た。この溶液を用いて、キャスト法により厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の固体高分子電解質膜（溶媒含有量：5重量%）を作製した。

【0047】

(2) 触媒層の作製

カーボンプラック粒子（ファーネスブラック）に白金粒子を1：1の重量比で担持させて、触媒粒子を作製した。粒径 350 nm の白金粒子を、重量比が1：1となるように担持させて触媒粒子とした。またイオン伝導性バインダーとしてナフィオン樹脂（デュポン社製）を用い、ナフィオン樹脂の溶液（溶剤：N-メチルピロリドン）に触媒粒子を均一に混合分散し、触媒粒子：ナフィオン樹脂の重量比が1：1の触媒ペーストを作製した。

【0048】

(3) 拡散層の作製

カーボンプラック粒子（ファーネスブラック）及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子をエチレングリコール中に混合分散させて得たスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布し、乾燥させることにより拡散層を作製した。

【0049】

(4) 電極の作製

工程(2)で得た触媒ペーストを拡散層の下地層の上にスクリーン印刷し、 60°C

で10分間乾燥した後、120℃で60分間減圧乾燥を行うことにより、拡散層上に触媒層を形成した。なお触媒ペーストの塗布量は、電極上の白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように調整した。このようにして一対の空気極及び燃料極を得た。

【0050】

(5) 電極構造体の作製

上記工程(1)で得た15重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を上記工程(4)で得た空気極及び燃料極で挟み、温度150℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行い、電極構造体を作製した。電極構造体全体を減圧炉に入れて、固体高分子電解質膜を完全に乾燥した。

【0051】

実施例 6

実施例5の工程(5)において、20重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度120℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0052】

実施例 7

実施例5の工程(5)において、10重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度80℃、圧力1.5 MPaで2分間ホットプレスを行った後、さらに温度160℃、圧力2 MPaで1分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0053】

実施例 8

実施例5の工程(5)において、10重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度80℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った後、さらに温度160℃、圧力2 MPaで1分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0054】

実施例 9

実施例5の工程(5)において、5重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する

固体高分子電解質膜を用いて、温度120℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0055】

比較例3

実施例5の工程(5)において、25重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度80℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0056】

比較例4

実施例5の工程(5)において、1重量%のN-メチルピロリドン溶剤を含有する固体高分子電解質膜を用いて、温度180℃、圧力2.5 MPaで2分間ホットプレスを行った以外、実施例5と同様にして電極構造体を作製した。

【0057】

実施例5～9及び比較例3及び4の評価

(1) Q値の測定

図1示す装置を用いて、実施例1～4及び比較例1及び2の電極構造体のQ値を、-0.1 Vから+0.7 Vの範囲で測定した。測定結果を表2に示す。

【0058】

(2) 発電電位の測定

実施例5～9及び比較例3及び4の各電極構造体の単セルを用いて、空気極には大気を、燃料極には純水素を供給し発電させ、電流密度*i*が0.2A/cm²の時のセル電位*V*を測定した。測定条件は、空気極及び燃料極ともに圧力100kPa、利用率50%、相対湿度50%及び温度85℃とした。測定結果を表2及び図3(b)に示す。

【0059】

(3) 不良率の測定

実施例5～9及び比較例3及び4の各電極構造体の単セルを用いて、セルの片側にHeガスを圧力0.5kPa導入し、セルの反対側から単位時間あたりのHeガスの透過体積を測定し、Heの漏れ量を求めた。それぞれ50個のセルについて測定し、Heの漏れ量が0.1 ml/cm²・分以上のものを不良として計数した。結果を表2及び図

3 (b) に示す。

【0060】

【表 2】

スルホン化ポリサルホンからなる高分子電解質膜を用いた電極構造体

No.	Q 値 (C/cm ²)	残留溶剤	ホットプレス 1 回目	ホットプレス 2 回目	不良率	発電電位
比較例 3	0.05	25 重量%	80°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1 % 未満	0.60 V
実施例 5	0.09	15 重量%	150°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1 % 未満	0.70 V
実施例 6	0.11	20 重量%	120°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1 % 未満	0.72 V
実施例 7	0.13	10 重量%	80°C, 1.5 MPa, 2 分	160°C, 2 MPa, 1 分	1 % 未満	0.80 V
実施例 8	0.15	10 重量%	80°C, 2.5 MPa, 2 分	160°C, 2 MPa, 1 分	1 % 未満	0.81 V
実施例 9	0.18	5 重量%	120°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	1 % 未満	0.80 V
比較例 4	0.21	1 重量%	180°C, 2.5 MPa, 2 分	なし	14%	0.82 V

【0061】

表2及び図3(b)を見ると、電極構造体のQ値が 0.09 C/cm^2 より小さいと発電電位が低く、Q値が 0.18 C/cm^2 より大きいと不良率が著しく高くなることが明らかである。従って、スルホン化ポリサルホンをスルホン化非フッ素系ポリマーとして用いた電極構造体では、固体高分子電解質膜のQ値は $0.09\sim 0.18\text{ C/cm}^2$ である必要がある。

【0062】

上記の実施例では、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン及びスルホン化ポリサルホンからなる固体高分子電解質膜を用いたが、これら以外にもスルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルイミド、スルホン化ポリフェニレンスルフィド、又はスルホン化ポリフェニレンオキシドからなる固体高分子電解質膜についても実施した結果、上記同様の結果が得られた。

【0063】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、所定範囲のQ値を有する軟化点の高い固体高分子電解質膜を用いているため、高温でホットプレスしても固体高分子電解質膜が分解することなく、高い耐熱性を有する電極構造体及びそれを用いた燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極構造体のQ値を測定する装置を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の電極構造体のQ値を求めるために、その電流密度を一定の電圧範囲内で測定した結果得られた放電曲線を示すグラフである。

【図3】 各実施例及び比較例の電極構造体のQ値と発電電位及び不良率との関係を示すグラフであり、(a)は実施例1～4及び比較例1, 2を示し、(b)は実施例5～9及び比較例3, 4を示す。

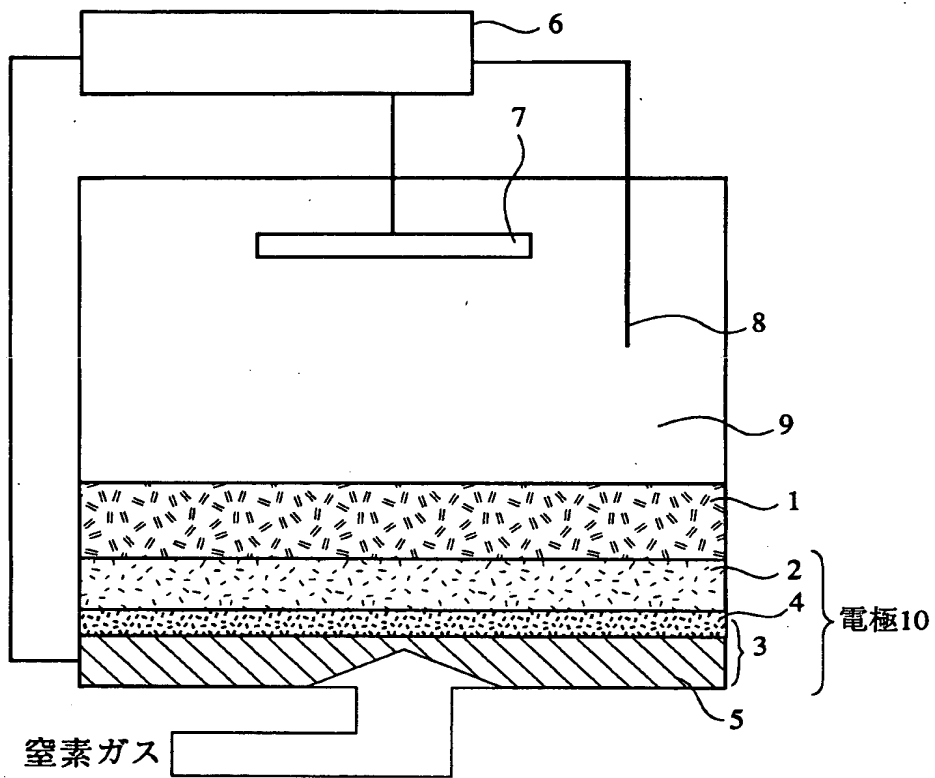
【符号の説明】

- 1・・・固体高分子電解質膜
- 2・・・触媒層

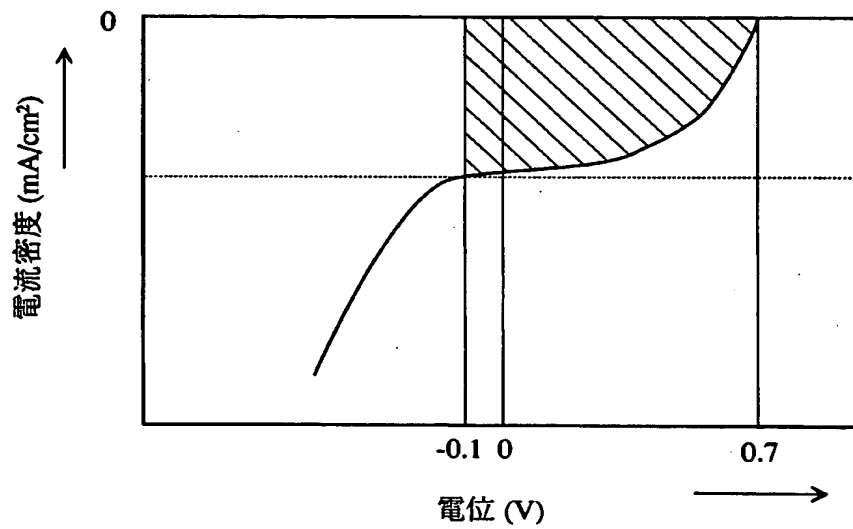
- 3 . . . 拡散層
- 4 . . . 下地層
- 5 . . . カーボンペーパー
- 6 . . . ポテンシオスタット
- 7 . . . 対照極
- 8 . . . 参照極
- 9 . . . 希硫酸水溶液
- 10 . . . 電極

【書類名】 図面

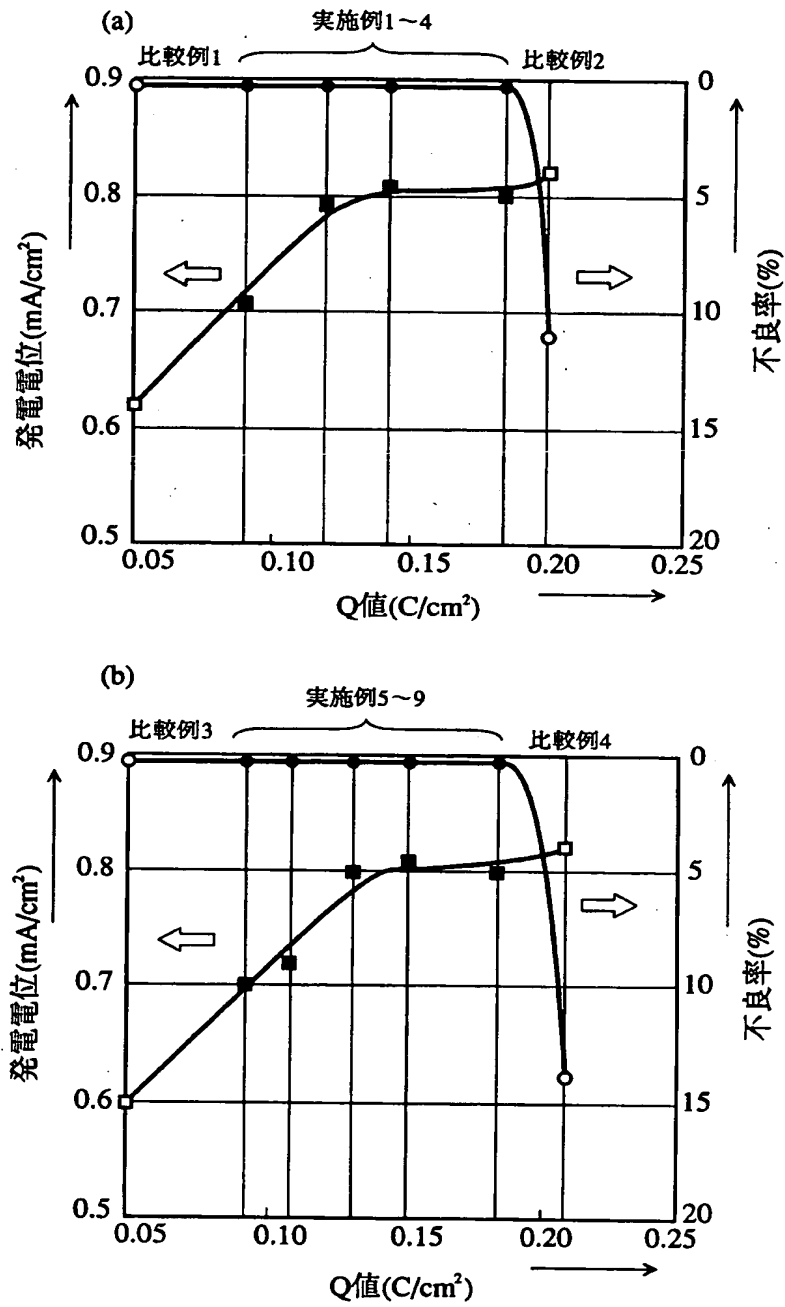
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い発電性能を有するとともに、高温でホットプレスしても分解しないように高い耐熱性を有する固体高分子電解質膜を有する電極構造体を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜を有する電極構造体であって、前記固体高分子電解質膜は120℃以上の軟化点及び0.09～0.18 C/cm²のQ値を有することを特徴とする電極構造体。この電極構造体は、固体高分子電解質の溶液から前記固体高分子電解質膜を作製し、前記電解質膜中に3～20重量%の溶剤が残留している状態で、前記電解質膜を一对の電極で挟んでホットプレスし、次いで前記電解質膜を乾燥することにより製造する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社